

Article Principal

recouvrant en partie

LA THÈSE DE DOCTORAT
D'INGÉNIEUR

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

par

M. Philippe POUPEAU

pour obtenir

Le Grade de Docteur-Ingénieur

Sujet de la Thèse

RÉDUCTION DU PROTOXYDE
DE FER PAR L'HYDROGÈNE.

Soutenue le 17 juin 1969 devant la Commission d'Examen

MM. G. CHAUDRON
J. BENARD
P. LEHR
M. EUDIER

Président
} Examineurs
Invité

Réduction d'oxyde de fer par l'hydrogène pur

par L. GUILLET (*), M. EUDIER (**) et Ph. POUPEAU (***)

INTRODUCTION

La réduction des oxydes de fer par des gaz, dont l'intérêt pour la réduction directe des minerais de fer est très grand, a fait l'objet de nombreuses études détaillées dont on pourra trouver une revue assez complète dans un article de N. J. Themelis et W. H. Gauvin (1). Afin de préciser le processus de réduction qui fait l'objet de plusieurs interprétations, et à la suite de quelques essais qui ont mis en évidence certaines particularités de la réduction des oxydes de fer, nous avons été amenés à entreprendre la présente étude.

APPAREILLAGE

L'appareil utilisé (fig. 1) est essentiellement constitué d'une thermobalance Chevenard équipée d'une cloche en silice permettant de faire varier la composition de l'atmosphère régnant dans le four autour de l'échantillon à réduire. La variation de poids indiquée par la thermobalance au cours de la réduction est transmise par voie optique à un suiveur de spot qui permet l'enregistrement continu de la manipulation. L'ensemble, une fois bien réglé, permet un enregistrement fidèle à 1 mg près.

L'atmosphère utilisée pour les essais de réduction com-

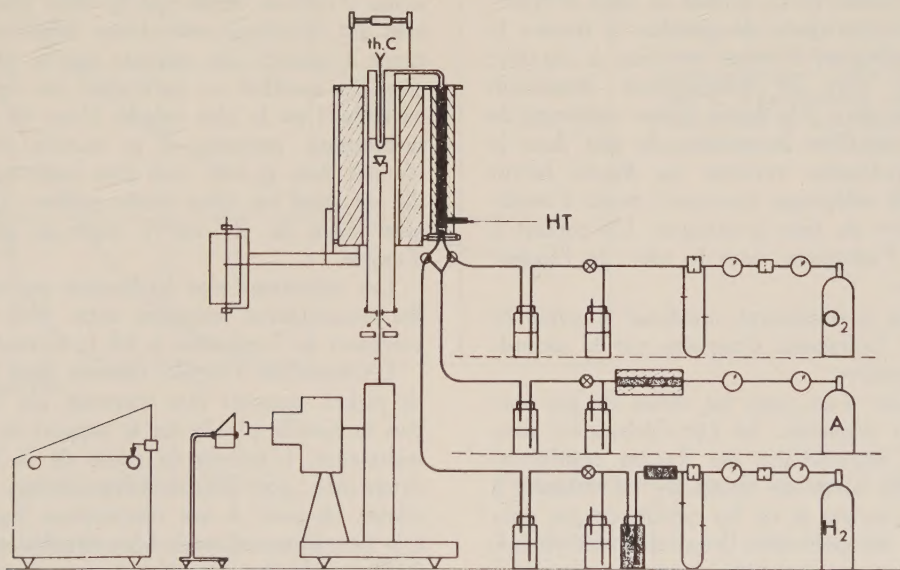


Fig. 1. — Schéma d'ensemble de l'appareillage utilisé.

Les trois circuits de gaz (hydrogène, argon, oxygène) sont représentés, ainsi que le tube à catalyse servant à la synthèse de la vapeur d'eau.

L'enregistrement des variations de poids se fait à l'aide d'un suiveur de spot horizontal, en utilisant un ensemble optique de deux prismes.

(*) Professeur à l'Ecole Centrale des Arts et Manufactures, Paris.

(**) Chef de travaux à l'Ecole Centrale.

(***) Ingénieur de l'Ecole Centrale.

prenait soit de l'hydrogène pur, soit des mélanges d'hydrogène, de vapeur d'eau et d'argon. Pour l'alimentation du four en vapeur d'eau, nous avons mis au point un dispositif à catalyse effectuant la synthèse de la vapeur d'eau à partir d'un courant d'hydrogène et d'un courant d'oxygène. Ce procédé permet un dosage quantitatif précis.

Les gaz, après leur passage dans le four, s'échappent dans l'atmosphère, à la base de la cloche en silice, par l'espace existant entre la tige support d'échantillon et la bague qui en ferme l'orifice. Pour éviter la condensation de vapeur d'eau en des points froids de la cloche en silice et sur la tige support en silice, une résistance électrique de chauffage, isolée, a été enroulée autour de l'extrémité inférieure de la cloche en silice et autour de la tige support d'échantillon.

Le circuit d'argon comporte à la sortie du manodétendeur de la bouteille, réglé à une pression fixe de 2 atmosphères, un robinet pointeau permettant d'obtenir un débit variable. L'argon passe ensuite dans un four maintenu à 600 °C environ, au-dessus d'un mélange de poudres de fer et d'alliage titane-aluminium. On élimine ainsi l'oxygène contenu dans l'argon. Un flacon-laveur contenant de l'huile permet de maintenir une pression suffisante dans le circuit. Enfin le gaz traverse un autre flacon laveur contenant de l'acide sulfurique concentré, avant d'arriver à la base du tube à catalyse.

Le circuit d'hydrogène comporte, après le manodétendeur de la bouteille, également réglé à une pression de 2 atmosphères, un filtre permettant de stabiliser la pression, puis un autre manodétendeur qui permet un réglage plus précis de la pression du gaz. L'hydrogène traverse alors un autre filtre permettant de fixer son débit qui est mesuré par un manomètre en U, gradué en débit d'hydrogène, et qui mesure la chute de pression à travers le filtre. Ensuite l'hydrogène traverse un tube à catalyse (alumine platinée), puis un flacon-laveur desséchant contenant du gel de silice. Un flacon laveur contenant de l'huile permet de stabiliser la pression du gaz dans le circuit. Enfin, l'hydrogène traverse un flacon laveur contenant de l'acide sulfurique concentré, avant d'atteindre l'une des entrées du tube à catalyse. Un robinet à trois voies permet l'admission dans le tube de l'hydrogène ou de l'argon.

Un autre circuit pratiquement identique à celui de l'hydrogène permet l'admission d'oxygène par la seconde entrée du tube à catalyse.

Pour la réalisation d'un essai, les débits de gaz sont pré-réglés avant leur admission, les gaz s'échappant dans l'atmosphère par l'intermédiaire des flacons régulateurs de pression. Il suffit alors de manipuler les robinets à l'entrée du tube à catalyse et sur les circuits de gaz pour obtenir l'admission du gaz choisi à un débit déterminé.

ÉCHANTILLONS

L'oxyde utilisé se présente sous forme de fines lamelles denses d'une épaisseur moyenne de 95/100^e de mm, et d'environ 5 mm de large sur 10 mm de long. Pour conserver des conditions expérimentales comparables,

nous avons toujours utilisé des quantités d'oxyde de 500 mg environ. Nous pouvons d'autre part admettre que l'oxyde utilisé se comporte comme une seule lame d'oxyde dont nous avons déterminé la surface spécifique : 38 cm²/g.

Cet oxyde est obtenu par oxydation à l'air de fils d'acier doux au cours d'une opération d'étrépage, et est constitué de wüstite, ou protoxyde de fer, contenant 24,2 % d'oxygène, et de formule FeO_{1,11}. Une micrographie effectuée sur une lamelle d'oxyde montre qu'il est parfaitement cristallisé et ne présente que quelques précipitations de Fe₃O₄. Mais on peut s'apercevoir sur des échantillons partiellement réduits que l'oxyde, après un séjour dans le four à une température suffisante, s'est parfaitement homogénéisé. Par conséquent, la période de chauffage, avant réduction, permet d'obtenir un échantillon d'oxyde aussi parfaitement homogène que possible.

L'échantillon d'oxyde est placé, pour sa réduction, dans une petite nacelle conique en toile de nickel.

ESSAIS SOUS HYDROGÈNE PUR

Des essais de réduction d'échantillons d'oxyde sous hydrogène pur ont été réalisés grâce au dispositif décrit ci-dessus. La vitesse de circulation de l'hydrogène a été fixée à une valeur suffisante pour qu'il n'y ait pas ralentissement de la réduction par augmentation de la teneur en vapeur d'eau. En fait, à la sortie du four, le gaz contient une proportion non négligeable de vapeur d'eau, mais ceci ne ralentit pas la réduction, car celle-ci ne stagne pas au niveau de l'échantillon d'oxyde. Nous avons d'ailleurs vérifié que le débit était suffisant en faisant des réductions sous divers débits inférieurs ou supérieurs à celui-ci. On constate que la vitesse de réduction n'est pas modifiée, en particulier aux températures élevées où celle-ci est la plus rapide. Pour de grands débits, les surpressions imposées à la nacelle et les turbulences régnant dans le four sont plus importantes, et la courbe de réduction est alors moins précise. Le débit d'hydrogène était de 2,5 cm³/s pour le poids de 500 mg d'oxyde.

Les réductions sous hydrogène pur ont été réalisées à des températures comprises entre 350 et 1 100 °C. Le processus de l'opération a été le suivant :

L'échantillon d'oxyde, contenu dans la nacelle en toile de nickel, pouvant être traversée par les gaz, est pesé, puis la nacelle placée sur le support en silice de la thermobalance. L'échelle de poids de la thermobalance est déterminée, pour la sensibilité choisie. Ensuite, le four, relevé, est porté à une température légèrement inférieure à la température d'essai. Une circulation d'argon est alors établie, et le four est abaissé pour introduire l'échantillon dans le four. Ensuite le dispositif de régulation de la température du four est fixé sur la température choisie.

Quand la température d'essai est atteinte et s'est bien stabilisée, le courant d'argon est alors remplacé par un courant d'hydrogène, et la réduction commence quand l'hydrogène atteint l'échantillon d'oxyde. La thermobalance enregistre les variations de débit et le change-

ment de vitesse de circulation des gaz qui provoquent des surpressions variables sur la nacelle. Elle enregistre aussi la variation de la poussée d'Archimède sur l'échantillon, la nacelle et son support, ce qui se traduit par une légère augmentation du poids au moment de l'arrivée de l'hydrogène au contact de l'échantillon. Ces variations se retrouvent lors d'un essai, avec la nacelle vide et son support. Avec le débit d'hydrogène choisi, il faut environ une minute après le début de la réduction, pour que l'anomalie de poussée d'Archimède ne perturbe plus la courbe.

RÉSULTATS-COURBES DE RÉDUCTION

Tous les essais sous hydrogène pur ont été réalisés à température constante. Nous avons pu classer les courbes de réduction en trois groupes, selon la température de réduction. Ces courbes représentent la diminution du poids de l'échantillon en fonction du temps (fig. 2).

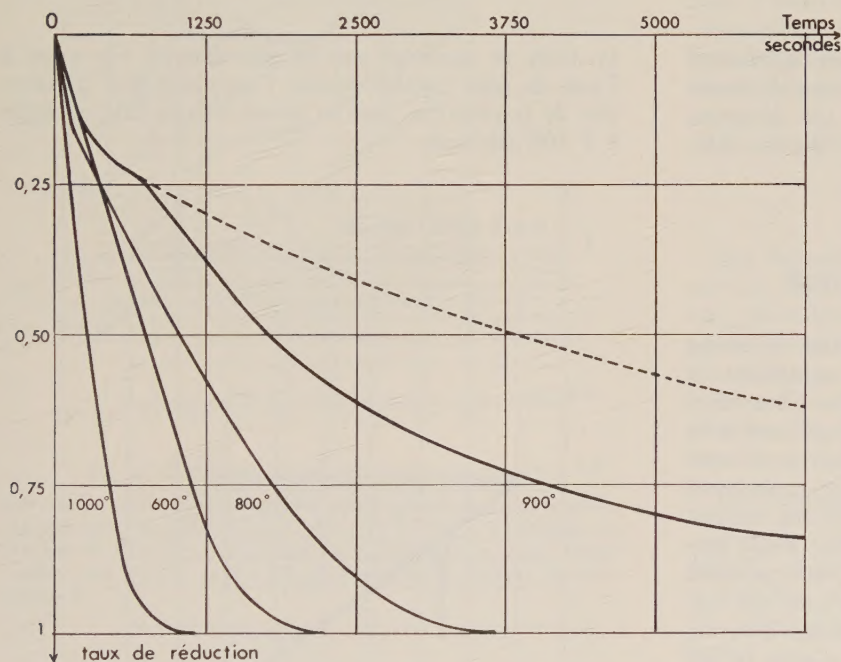


Fig. 2. — Courbes de réduction isotherme.

Pourcentage d'oxyde réduit en fonction du temps, pour les températures indiquées. Il faut remarquer le ralentissement brusque de la réduction à 800 et 900 °C et l'accélération qui se produit ultérieurement à 900 °C. Les vitesses initiales de réduction sont les mêmes à 600 et 900 °C.

Températures inférieures à 650 °C.

Les courbes de réduction pour ces températures sont des droites pendant la plus grande partie de la réduction. La vitesse est donc constante jusqu'à un taux de réduction de 70 % environ. A partir de ce point, la vitesse de réduction diminue, et ceci vient de ce que les particules d'oxyde utilisées ne sont pas absolument planes ni toutes de même épaisseur, et ne sont pas toutes entièrement réduites en même temps. Cette partie des courbes traduit une variation de surface de l'échantillon en fin de réduction.

Températures comprises entre 650 et 950 °C.

A partir de 650 °C, il y a un changement brusque dans la forme des courbes de réduction. Le début de la réduction se fait toujours à vitesse constante, et la courbe commence donc par une droite (OA) (fig. 3). Après un temps de réduction variable avec la température d'essai, mais correspondant à un taux de réduction sensiblement constant (12 % de l'oxyde vers 650 °C et 15 % vers 950 °C), la courbe ne suit plus la droite initiale, et la vitesse de réduction diminue. On a pu vérifier que la courbe, à partir du point A, est une parabole. Toutefois, entre 850 et 920 °C, à partir d'un certain degré de réduction, la vitesse croît brusquement en un point B de la parabole. La vitesse de réduction diminue alors progressivement, et la courbe de réduction est à nouveau une parabole. Enfin à partir de C, lorsque 70 % environ de l'oxyde est réduit, la vitesse diminue plus vite comme précédemment, par suite de la diminution de surface de l'échantillon.

Températures supérieures à 950 °C.

Des réductions ont été réalisées jusqu'à 1 100 °C. Dans ce domaine de température, la courbe de réduction est une seule parabole, jusqu'à un taux de réduction d'environ 70 %. Après ce point, la vitesse diminue toujours pour la raison indiquée. Pour les températures les plus élevées, voisines de 1 100 °C, les paraboles sont de plus en plus aplaties et se rapprochent d'une droite.

Toutes les réductions effectuées sous hydrogène pur commencent donc à vitesse constante jusqu'à un taux de réduction de 12 à 15 %. On constate par microgra-

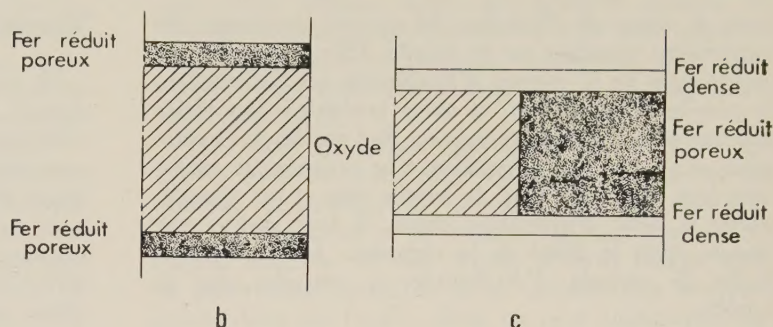
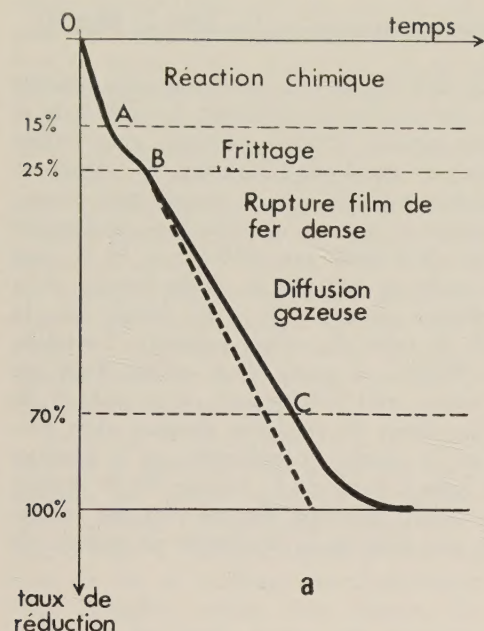


Fig. 3. — Représentation schématique de la réduction.

a) Courbe de réduction isotherme (850-920 °C).

Noter les différentes portions des courbes de réduction dans ce domaine de température. Le phénomène directeur a été indiqué dans chaque zone.

b) Echantillon partiellement réduit.

Cas général dans lequel le fer réduit en surface est poreux.

c) Echantillon partiellement réduit.

Cas où le fer réduit en surface est dense, mais où des fissures ont permis la propagation de la réduction à l'intérieur.

phie que l'oxyde non réduit se trouve alors emprisonné entre deux couches de fer réduit qui sont plus ou moins denses, et c'est l'évolution de ce système qui détermine les différences observées sur les courbes de réduction obtenues pour chaque température.

ENTHALPIE LIBRE D'ACTIVATION

Comme la réduction commence toujours à vitesse constante, on peut penser que celle-ci représente la vitesse de réaction chimique proprement dite. Cette réaction qui a lieu entre les couches d'oxyde qui sont à la surface, et l'hydrogène qui vient en contact avec cette surface, est généralement représentée comme comprenant d'abord une adsorption de l'hydrogène, puis une réaction chimique suivie de la désorption de la vapeur d'eau produite par la réaction. Puisque la vitesse reste constante pendant un temps assez long et est égale à celle qui correspond à la réduction des premières couches d'oxyde, on doit penser qu'aucun autre phénomène n'entre en jeu avant le point A, pour les réductions au-dessus de 650 °C.

Les vitesses de réaction ont été exprimées en pourcentage du poids de l'oxyde initial perdu par seconde. La réduction est totale pour une perte de 24,2 % du poids de l'oxyde. Le logarithme de la vitesse initiale a été reporté sur un diagramme en fonction de l'inverse de la température absolue (fig. 4).

Au-dessus de 570 °C, point à partir duquel la structure Fe_3O_4 est stable, la relation est linéaire. Ensuite la courbe présente une discontinuité très marquée entre 900 et 920 °C, point correspondant à la transformation allotropique du fer. La vitesse en ce point prend une valeur environ trois fois plus faible que celle qu'elle aurait si

la droite ne possédait pas de discontinuité. On a pu à l'aide de cette courbe mesurer l'enthalpie libre d'activation de la réduction dans sa phase initiale. Elle est égale à 7 300 cal/mole.

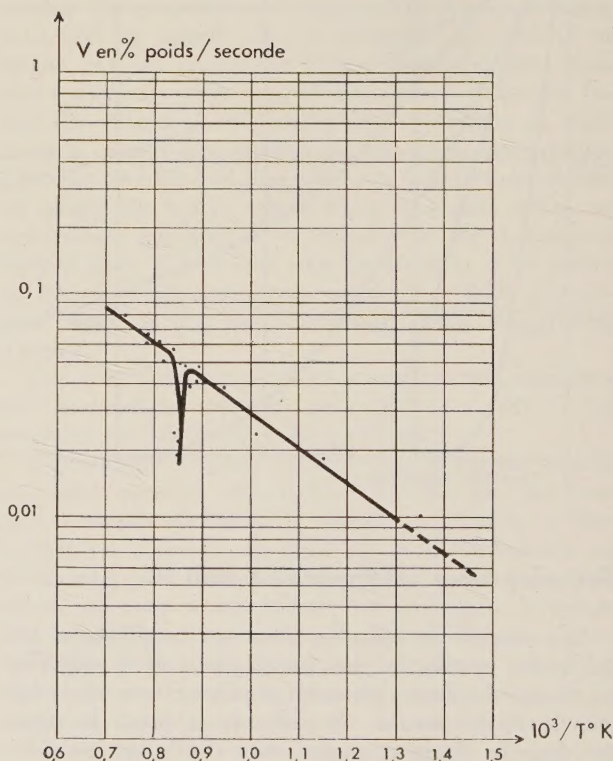


Fig. 4. — Vitesse initiale de réduction sous hydrogène pur.

On a représenté le logarithme de la vitesse exprimée en pourcentage du poids de l'oxyde initial perdu par seconde, en fonction de l'inverse de la température absolue. La courbe est linéaire avec un pic prononcé vers 910 °C.

COURBES A TAUX DE RÉDUCTION CONSTANTS

Nous avons tracé ensuite sur un graphique, en fonction de la température, les temps nécessaires pour obtenir un certain taux de réduction. Ces courbes sont établies en reportant le logarithme du temps nécessaire pour avoir une perte de poids de 2, 4, 10 et 20 % du poids de l'oxyde pour chaque température de réduction. Comme l'oxyde contient 24,2 % d'oxygène en poids, ces pertes de poids correspondent donc à des taux d'oxyde réduit de 8,25, 16,5, 41,25 et 82,5 % du poids de l'oxyde (fig. 5).

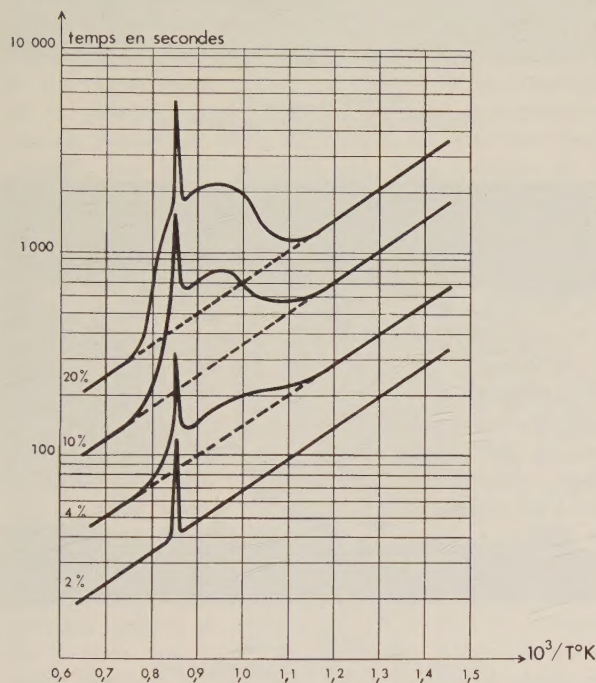


Fig. 5. — Courbes à taux de réduction constant.

Ces courbes représentent le logarithme du temps nécessaire pour atteindre une perte de poids de 2 %, 4 %, 10 %, 20 % de l'oxyde, en fonction de l'inverse de la température absolue. Il y a sur chaque courbe, vers 910 °C un pic très prononcé qui a toujours la même amplitude.

La première courbe (2 %) étant relative à un taux d'oxyde réduit de 8,25 %, nous sommes donc sur la partie linéaire des courbes de réduction, avant le point A, et cette courbe n'est autre qu'une transposition de la courbe des vitesses initiales.

Les courbes correspondant aux trois autres taux de réduction choisis présentent des caractéristiques analogues :

— il existe toujours un pic très prononcé vers 910 °C qui correspond toujours à un ralentissement de la réduction au voisinage de la transformation allotropique du fer ;

— les courbes s'éloignent d'une droite et présentent un renflement progressif correspondant à un ralentisse-

ment de la réduction qui semble provenir d'un autre phénomène plus progressif que celui qui provoque le pic que nous observons à 910 °C. Nous pouvons remarquer que ce renflement devient d'autant plus important que la réduction est plus avancée. Il commence et se termine toujours aux mêmes températures, quel que soit le taux de réduction considéré (650 et 1 000 °C).

On constate encore que les points correspondant aux températures comprises entre 500 et 650 °C, et supérieures à 1 000 °C peuvent être considérés comme alignés. Les droites correspondantes sont toutes parallèles. Dans ces domaines c'est la réaction chimique de réduction qui impose sa vitesse à la réduction car les courbes de réduction en fonction du temps sont alors linéaires (fig. 2). Le fer réduit ne crée donc pas d'obstacle à la réduction.

Inversement, si le fer réduit crée un obstacle à la diffusion des atomes, les courbes deviennent paraboliques, d'où le renflement des courbes à taux de réduction constants entre 650 et 1 000 °C.

Le pic existant à 910 °C correspond, quel que soit le taux considéré, à un temps de réduction environ trois fois plus long que celui mesuré de part et d'autre. De plus, l'écart des courbes par rapport aux droites théoriques est maximum à 850 °C, et pour un taux de réduction de 20 %, il correspond à un temps de réduction quatre fois plus long.

MICROGRAPHIES (fig. 6)

Les échantillons réduits, totalement ou partiellement, ont été observés au microscope et l'on peut remarquer que, généralement, la réduction progresse sur un front à peu près régulier et parallèle à la surface de l'oxyde. Un échantillon partiellement réduit se présente donc sous l'aspect d'une lame d'oxyde résiduel comprise entre deux couches d'égale épaisseur de fer réduit et de porosité variable suivant la température de réduction (fig. 3).

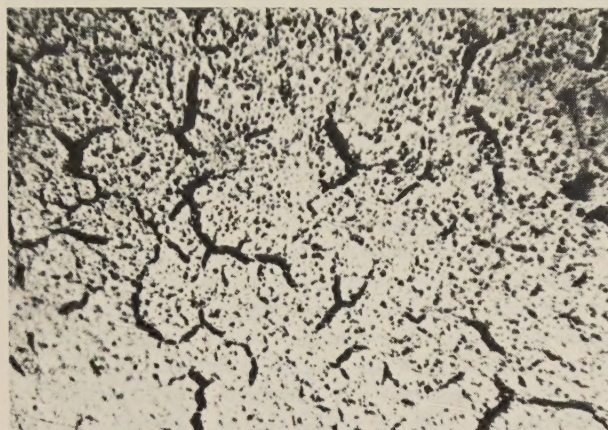
De l'examen des échantillons, il ressort que :

— pour les réductions à température inférieure à 700 °C, la porosité des échantillons est extrêmement fine et régulière, et la dimension des pores est de l'ordre de 1μ , et est d'autant plus fine que la température est plus basse ;

— les réductions effectuées entre 800 et 950 °C conduisent à un fer réduit ayant des pores plus gros, de plusieurs microns mais en nombre moins élevé ;

— au-dessus de 950 °C, la porosité du fer réduit présente sensiblement le même aspect que celui obtenu à 700 °C, avec des pores plus gros de quelques microns. On peut observer sur certains échantillons des zones où les pores sont très allongés et orientés.

Au-dessous de 600 °C et au-dessus de 950 °C (surtout vers 500 et 1 000 °C) de grandes fissures se produisent dans le fer réduit, le long des anciennes limites de grains de l'oxyde, correspondant à un retrait du fer réduit dans chaque grain d'oxyde. On retrouve ainsi



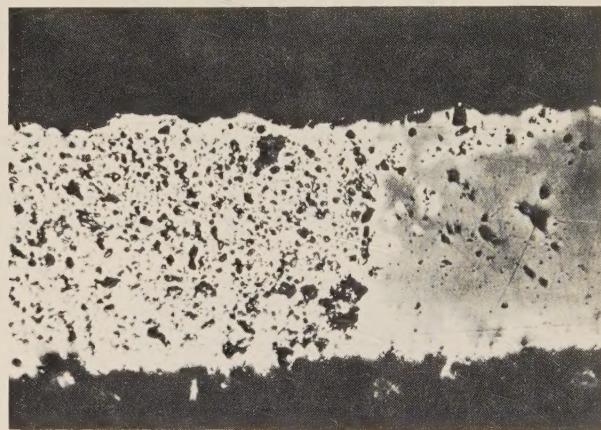
a) 520 °C. $\times 280$.
(Réduction de 1/9 à la reproduction.)



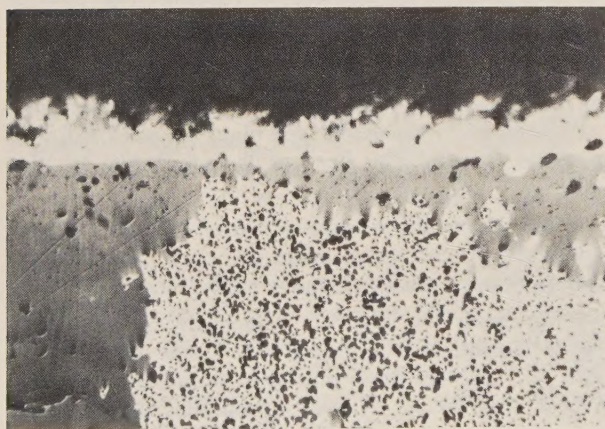
b) 600 °C. $\times 280$.
(Réduction de 1/9 à la reproduction.)



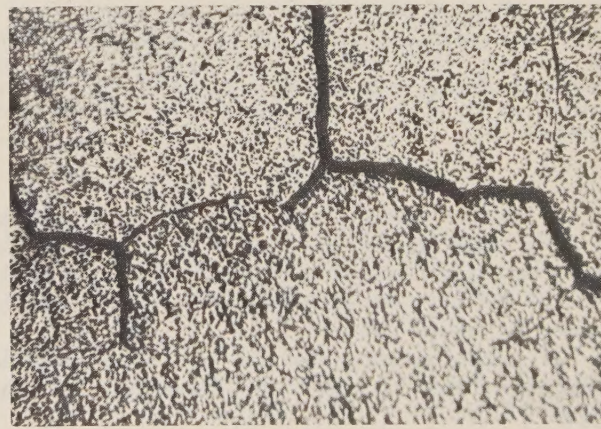
c) 720 °C. $\times 280$.
(Réduction de 1/9 à la reproduction.)



d) 850 °C. $\times 280$.
(Réduction de 1/9 à la reproduction.)



e) 900 °C. $\times 280$.
(Réduction de 1/9 à la reproduction.)



f) 1000 °C. $\times 280$.
(Réduction de 1/9 à la reproduction.)

Fig. 6. — Réductions sous hydrogène pur.

Ces micrographies représentent des échantillons partiellement ou totalement réduits sous hydrogène pur à température constante. Le fer apparaît en blanc, l'oxyde en gris. On peut remarquer, sur les échantillons réduits à 850 et 900 °C, la formation d'un film de fer dense superficiel qui recouvre partiellement l'échantillon et protège l'oxyde d'une réduction en surface.

dessinés dans le fer réduit les grains de l'oxyde initial qui sont d'ailleurs plus gros à 1 000 qu'à 500 °C.

Dans le domaine de température 800-950 °C où existent les pores les plus gros, les échantillons de fer réduit sont plus ou moins recouverts d'un film de fer ne présentant aucune porosité visible au microscope, et qui semble dense. Parfois, les échantillons d'oxyde partiellement réduits sont recouverts d'un tel film de fer qui a visiblement empêché la réduction de se poursuivre en profondeur. Mais celle-ci a pu, par endroits, se poursuivre par l'intérieur de l'oxyde, un nouveau front de réduction se déplaçant alors perpendiculairement au front précédent parallèle à la surface de l'échantillon. Si bien que, dans ce cas, l'aspect de l'échantillon partiellement réduit se présente sous forme d'une couche de fer réduit poreux, comprise entre deux couches, plus minces, de fer réduit dense. Dans les régions où la progression de la réduction par l'intérieur ne s'est pas poursuivie jusqu'à disparition totale de l'oxyde, il reste une couche d'oxyde non réduit protégée par deux couches de fer dense (fig. 3).

Dans le cas de ce dernier type de réduction, la formation de la couche de fer réduit poreux ne s'accompagne d'aucun retrait global, car on ne peut déceler aucune variation de l'épaisseur de l'échantillon entre les zones entièrement réduites et celles où il reste encore de l'oxyde au centre. Par conséquent, la porosité du fer réduit qui résulte du retrait créé par le départ de l'oxygène est la même pour toutes les températures de réduction où ce phénomène peut s'observer. En fait, elle sera la même pour tous les domaines de température étudiés, car il arrive, quelle que soit la température, qu'il reste parfois dans l'échantillon des zones qui n'ont pu être réduites et qui donnent des échantillons d'un aspect semblable. Ainsi, le fer réduit présentant toujours la même porosité, celle-ci ne résulte que du départ de l'oxygène de l'oxyde, qui provoque un retrait « sur place » du métal libéré et la formation de pores plus ou moins gros suivant les conditions de réduction.

De plus, les pores formés présentent une forme irrégulière et n'ont pas d'orientation privilégiée. En effet, si le retrait du fer réduit se produisait au fur et à mesure de sa formation à partir de la lame d'oxyde, cette lame d'oxyde rigide créerait des tensions au voisinage de l'interface métal-oxyde, et les pores qui seraient formés auraient la forme de fissures perpendiculaires à la surface de l'échantillon, à moins que la vitesse de réduction étant encore plus lente, le retrait du métal puisse se faire perpendiculairement à la surface, et la porosité serait alors nulle.

Si, par conséquent, on peut observer dans certains cas une différence de porosité du fer réduit conduisant à un retrait global de l'échantillon, ce retrait n'est dû qu'au comportement du fer poreux après ou pendant la réduction, et ce n'est pas une conséquence directe du processus de réduction. En fait, le fer réduit poreux se comporte comme un échantillon qui se fritte, et le retrait qu'on peut observer sur des échantillons ou les différences de formes et de dimensions des pores, ne sont que la conséquence du frittage du fer réduit qui peut être plus ou moins

important suivant la température de réduction et la durée de celle-ci, ou suivant la durée de séjour de l'échantillon dans le four après réduction totale. Il semble que le film de fer dense recouvrant parfois l'échantillon pour les réductions effectuées entre 800 et 950 °C soit dû à une activité plus grande du frittage ou une vitesse de réduction plus faible dans ce domaine de température.

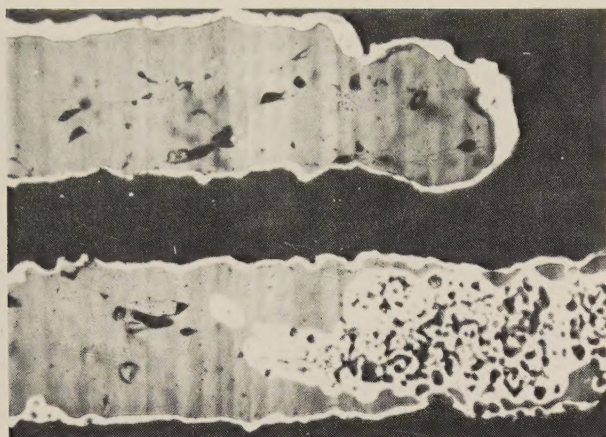
DISCUSSION

Les phénomènes qui se produisent au cours de la réduction ne sont donc pas les mêmes, selon la température de réduction, et c'est surtout l'évolution du système obtenu après une réduction partielle de l'oxyde qui est différente, le fer réduit pouvant créer un obstacle à la réduction ultérieure de l'échantillon. En effet, si le fer réduit est étanche aux gaz, la réduction ne pourra plus se poursuivre que par diffusion à l'état solide et sera donc beaucoup plus lente.

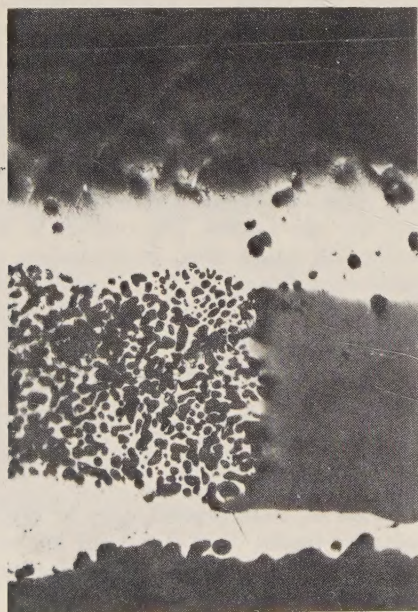
Afin d'étudier plus parfaitement les phénomènes de réduction, nous avons été conduits, dans une deuxième série de manipulations, à effectuer des réductions sous atmosphère hydrogène et vapeur d'eau, ou hydrogène et argon. Nous n'utiliserons ici que certains résultats micrographiques. La réduction est considérablement ralentie par la présence de vapeur d'eau ou d'argon dans l'atmosphère réductrice, et nous avons pu obtenir des échantillons partiellement réduits, constitués uniquement d'une lame d'oxyde résiduel comprise entre deux films de fer très épais, semblant ne présenter aucune porosité au microscope (fig. 7). De plus, après attaque à l'acide chlorhydrique, on peut observer que les grains de l'oxyde et ceux du fer réduit dense se correspondent parfaitement, les joints de grains se prolongeant à travers l'interface fer-oxyde. Les limites de grains présentent évidemment un angle à l'interface du fait du changement volumétrique dans le rapport 1,8 au cours de la réduction, mais il est évident que les grains d'oxyde sont devenus des grains de fer progressivement. D'un grain à son voisin, les différences d'avancement du front de réduction sont minimes et montrent que la vitesse de réduction ne dépend pratiquement pas de l'orientation cristallographique de l'oxyde par rapport à la surface de l'échantillon. Il existe donc probablement une relation d'épitaxie entre l'oxyde et le fer réduit dans chaque grain. Notons que dans le cas de l'oxydation on a pu montrer que les directions de plus grande densité atomique du métal correspondent aux directions de plus grande densité ionique de l'oxyde (2).

Nous pouvons donc essayer de mieux comprendre la forme des courbes de réduction et des courbes à taux de réduction constants.

Tout d'abord il faut préciser que le fer réduit à basse température (moins de 650 °C) est toujours poreux et ne semble pas créer d'obstacle à la réduction, puisque les courbes de réductions sont des droites. Mais pour des températures au-delà de 650 °C, les courbes de réduction, après une partie linéaire, forment un coude indiquant un ralentissement. Ce fait s'explique parfaitement,



a) 900 °C - H₂O 13 %. $\times 370$.
(Réduction de 1/9 à la reproduction.)



b et c) 890 °C - H₂O 11 %. $\times 280$.
(Réduction de 1/9 à la reproduction.)

comme le montrent les micrographies, par la disparition des porosités du fer réduit, qui forme un film plus dense, par frittage. La température de 650 °C correspond bien à celle où le fer commence à se fritter. De plus, les essais sous atmosphère hydrogène-vapeur d'eau ont pu montrer que, plus la réduction se poursuivait, plus l'obstacle créé par le film de fer dense était important, c'est-à-dire que le frittage a duré plus longtemps.

Nous pouvons aussi relier la présence de bosses sur les courbes à taux de réduction constants, au phénomène de frittage. En effet, l'écart des courbes par rapport aux droites théoriques commence aussi à 650 °C et cet écart, pour une courbe donnée, augmente avec la température jusqu'à 850 °C. De plus, pour une température donnée, cet écart est d'autant plus important que la réduction se poursuit, c'est-à-dire que le frittage se poursuivant au cours de la réduction, le fer devient de plus en plus dense et ralentit de plus en plus la réduction.

Mais, par contre, au-dessus de 850 °C, l'écart des courbes à taux de réduction constants diminue, donc l'influence du frittage se fait moins sentir. Ceci est dû probablement au fait que la vitesse de réduction chimique proprement dite est trop rapide et que le fer n'a pas le temps de se fritter. Ceci peut également s'expliquer par le fait que l'activité du frittage diminue à partir de 850 °C, jusque vers 920 °C. Mais il semble que si la vitesse de frittage, c'est-à-dire la vitesse de diminution de la porosité, est supérieure à la vitesse de réaction chimique qui, elle, provoque cette porosité, le frittage du fer réduit pourra avoir lieu. C'est le contraire qui se produit à partir de 850 °C.

Dans les réductions sous atmosphère hydrogène-vapeur d'eau, la vitesse de réaction chimique étant considérablement ralentie par la présence de la vapeur d'eau, le frittage peut donc se faire plus facilement, et c'est ce que nous observons, puisque nous obtenons des couches de fer dense à température élevée là où ce n'était jamais le cas au cours de réductions sous hydrogène pur.

Si la vitesse de réaction chimique de réduction est très faible (présence de vapeur d'eau dans le gaz réducteur), ou le frittage intense, les atomes de fer, libérés de l'oxyde, au début de la réduction, vont se trouver être disposés selon un réseau très lâche et instable, et ils auront tendance à se rapprocher pour former un réseau cristallin α ou γ selon la température. Il se produira un phénomène lié à la plasticité du fer puisque celui-ci sera soumis à de très fortes contraintes dues à la contraction volumétrique dans le rapport 1,8 entre l'oxyde et le fer. Au-delà d'une certaine vitesse de réduction, il y aura formation de pores dans le fer réduit, celui-ci n'ayant pas le temps de se déformer.

←

Fig. 7. — Réductions sous atmosphères hydrogène-vapeur d'eau. Ces micrographies représentent des échantillons partiellement réduits dans un mélange d'hydrogène et de vapeur d'eau. Un film de fer dense recouvre l'échantillon. La réduction n'a pu se poursuivre par des fissures qu'en de rares endroits. Après attaque à l'acide chlorhydrique, puis au nital, les structures de l'oxyde et du fer sont révélées et on peut observer une correspondance entre les grains de l'oxyde et du fer.

On peut donc imaginer la formation d'une couche de fer dense sans qu'il y ait formation de fer poreux préalable, donc une courbe de réduction ne présentant pas de période linéaire initiale, ou bien une vitesse initiale plus faible due à la présence de cette couche de fer dense qui peut d'ailleurs ne pas couvrir tout l'échantillon. C'est ce qui peut se passer quand la vitesse de réduction est ralentie par la présence de vapeur d'eau ou d'argon dans le gaz réducteur. C'est également le phénomène qui intervient à la transformation allotropique du fer et expliquerait le pic existant sur nos courbes. En effet, au voisinage de la transformation α - γ les atomes peuvent facilement passer de la structure α à la structure γ , donc se déplacer facilement. On sait d'ailleurs que la plasticité du fer dans cette transition est augmentée dans des proportions considérables.

Quand le film de fer réduit superficiel commence à se fritter, la réduction se ralentit. Mais les tensions créées par le retrait dû au frittage et à la réduction qui se poursuit, peuvent donner lieu à des craquelures dans la couche superficielle de fer dense, et permettre la réduction en profondeur.

C'est ce qui se produit entre 850 et 920 °C où l'on observe que l'oxyde peut être réduit par l'intérieur. A partir de ce stade (point B sur les courbes de réduction) (fig. 3), la réduction se poursuit par diffusion à travers les craquelures. Ceci explique la forme parabolique des courbes de réduction qui est caractéristique d'un phénomène de diffusion. La réduction se poursuit parallèlement

à la surface par diffusion à l'état solide à travers le film de fer dense, mais celle-ci, comme on a pu le constater au cours des réductions avec de la vapeur d'eau, est beaucoup plus lente que la diffusion gazeuse (vitesse de l'ordre de 1/1 000 de celle de la diffusion gazeuse).

Il faut enfin noter que le film de fer dense n'est pas toujours continu et ne protège donc pas parfaitement l'oxyde sous-jacent. C'est ce que l'on observe dans tous les cas pratiques. Pour les réductions sous hydrogène pur, le film de fer ne protège l'oxyde qu'en quelques endroits seulement. Cela influe néanmoins sur les courbes de réduction. La vitesse de réduction est évidemment diminuée dans le rapport de la surface de l'échantillon non protégée par le film de fer dense à la surface initiale de l'oxyde. Si la vitesse de réduction est très faible, le film de fer dense est pratiquement continu. Une seule craquelure permet cependant à la réduction de se produire à nouveau à l'intérieur. Ce phénomène s'apparente, dans le cas inverse de l'oxydation du fer, au décollement de la pellicule d'oxyde qui permet une nouvelle attaque de l'oxygène.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) N. J. THEMELIS et W. H. GAUVIN. — *The Canadian Mining and Metallurgical Bulletin* Montréal (juillet 1962), 444.
- (2) J. BENARD. — *L'oxydation des métaux*. Ed. Gauthier-Villars. Paris.



